

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073294 A1

(51) 国際特許分類: C08J 7/04, B32B 27/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/000206

(22) 国際出願日: 2005 年 1 月 12 日 (12.01.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-022563 2004 年 1 月 30 日 (30.01.2004) JP

LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 名古屋油化株式会社 (NAGOYA OILCHEMICAL CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒4760001 愛知県東海市南柴田町木の割 2 1 3 番地の 5 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小川 正則 (OGAWA, Masanori) [JP/JP]; 〒4760001 愛知県東海市南柴田町木の割 2 1 3 番地の 5 名古屋油化株式会社内 Aichi (JP). 渡辺 剛 (WATANABE, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒4760001 愛知県東海市南柴田町木の割 2 1 3 番地の 5 名古屋油化株式会社内 Aichi (JP). 小西 学 (KONISHI, Manabu) [JP/JP]; 〒4760001 愛知県東海市南柴田町木の割 2 1 3 番地の 5 名古屋油化株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 宇佐見 忠男 (USAMI, Tadao); 〒4670035 愛知県名古屋瑞穂区弥富町月見ヶ岡 3 2 番地 1 0 2 号 Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

規則4.17に規定する申立て:

— AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)の指定のための出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則4.17(ii))
— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-RESISTANT SHEET

(54) 発明の名称: 耐熱性シート

(57) Abstract: Disclosed is a sheet with excellent heat resistance. The heat-resistant sheet comprises a phenol resin coating on either or both sides. The phenol resin coating is formed by applying an aqueous solution of a phenol resin to which a water-soluble polymer is added onto a surface of the sheet and heating it.

(57) 要約: 本発明の課題は、耐熱性に優れるシートを提供するものである。本発明の耐熱性シートは、両面または片面にフェノール系樹脂被膜を施すことによって得られる。該フェノール系樹脂被膜は、水溶性高分子を添加したフェノール系樹脂水溶液を塗布し、加熱して形成される。



WO 2005/073294 A1

明 細 書

耐熱性シート

技術分野

- [0001] 本発明は、包装用シート、自動車用内装材、建材等に使用される熱可塑性樹脂シートに関するものである。

背景技術

- [0002] ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂からなるシートは包装用シートとして使用されている。例えば、自動車やバイクのマフラーを搬送する際、該マフラーを保護するためにポリエステルシートを被覆している。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0003] 上記シートは例え短時間であっても、熱可塑性樹脂の軟化点よりも高温条件で使用すると該シートは溶融してしまい、包装用シートとして機能を果たすことができないという問題があった。

課題を解決するための手段

- [0004] 本発明は、上記課題を解決するための手段として、熱可塑性樹脂シートの両面または片面にフェノール系樹脂被膜を施した耐熱性シートを提供するものである。該フェノール系樹脂被膜は、水溶性高分子を添加したフェノール系樹脂水溶液を塗布し、加熱して形成される。

発明の効果

- [0005] 本発明の耐熱性シートは、熱可塑性樹脂シートの熱変形温度よりも数十度高い温度条件で成形しても熱可塑性樹脂シートが溶融することなく、所定形状に成形することが出来る。

発明を実施するための最良の形態

- [0006] 〔熱可塑性樹脂シート〕 本発明の熱可塑性樹脂シートに使用される熱可塑性樹脂として、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリフェニレンエーテル(PPE)、変性ポリフェニレンエーテル(m-PPE)、ポリカー

ポネート(PC)、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)、ポリアミド(PA)、ポリアリレート(PAR)、ポリエチレン(PE)、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、ポリアセタール(POM)等がある。また上記熱可塑性樹脂のポリマーブレンド、ポリマーアロイが本発明の熱可塑性樹脂シートとして使用されても良い。

- [0007] 本発明で使用される熱可塑性樹脂シートの厚みは、0.01mm～1mm、好ましくは0.02mm～0.5mmである。なお本発明の熱可塑性樹脂シートには、厚みが0.2mm以下であるシートも含まれるものとする。熱可塑性樹脂シートの厚みが1mmよりも厚くなると、該シートの表面にフェノール系樹脂被膜を形成しても、該シートに耐熱性を付与出来ない。また該熱可塑性樹脂シートの厚みが0.01mmよりも薄くなると、得られる耐熱性シートの強度が不十分となる。
- [0008] 本発明の熱可塑性樹脂シートは、カレンダー法、押出法(Tダイ法)、プレス法等の常法により製造することが出来る。
- [0009] なお本発明の熱可塑性樹脂シートとして、上記方法により得られるシート以外に、熱可塑性樹脂からなる不織布、編織物からなるシートを使用してよい。
- [0010] 本発明の熱可塑性樹脂シートの両面または片面にはフェノール系樹脂被膜が形成されるが、該被膜と熱可塑性樹脂シートとの接着性を向上させるために、該熱可塑性樹脂シートの表面(両面または片面)に、プライマー処理、火炎処理、硫酸処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理等の表面処理を施しても良い。
- [0011] [フェノール系樹脂被膜] 本発明のフェノール系樹脂被膜に使用されるフェノール系樹脂は、主としてフェノール系化合物とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体との縮合物からなる。
- [0012] (フェノール系化合物) 本発明のフェノール系樹脂に使用されるフェノール系化合物としては、一価フェノールであってもよいし、多価フェノールであってもよいし、一価フェノールと多価フェノールとの混合物であってもよいが、一価フェノールのみを使用した場合、硬化時および硬化後にホルムアルデヒドが放出され易いため、好ましくは多価フェノールまたは一価フェノールと多価フェノールとの混合物を使用する。
- [0013] (一価フェノール) 上記一価フェノールとしては、フェノールや、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、キシレノール、

3, 5-キシレンール、ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノール、o-フルオロフェノール、m-フルオロフェノール、p-フルオロフェノール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-ブロモフェノール、m-ブロモフェノール、p-ブロモフェノール、o-ヨードフェノール、m-ヨードフェノール、p-ヨードフェノール、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、o-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、p-ニトロフェノール、2, 4-ジニトロフェノール、2, 4, 6-トリニトロフェノール等の一価フェノール置換体、ナフトール等の多環式一価フェノールなどが挙げられ、これら一価フェノールは単独でまたは二種以上混合して使用することができる。

- [0014] (多価フェノール) 上記多価フェノールとしては、レゾルシン、アルキルレゾルシン、ピロガロール、カテコール、アルキルカテコール、ハイドロキノン、アルキルハイドロキノン、フロログルシン、ビスフェノール、ジヒドロキシナフタリン等が挙げられ、これら多価フェノールは単独でまたは二種以上混合して使用することができる。多価フェノールのうち好ましいものは、レゾルシンまたはアルキルレゾルシンであり、特に好ましいものはレゾルシンよりもアルデヒドとの反応速度が速いアルキルレゾルシンである。
- [0015] アルキルレゾルシンとしては、例えば5-メチルレゾルシン、5-エチルレゾルシン、5-プロピルレゾルシン、5-n-ブチルレゾルシン、4, 5-ジメチルレゾルシン、2, 5-ジメチルレゾルシン、4, 5-ジエチルレゾルシン、2, 5-ジエチルレゾルシン、4, 5-ジプロピルレゾルシン、2, 5-ジプロピルレゾルシン、4-メチル-5-エチルレゾルシン、2-メチル-5-エチルレゾルシン、2-メチル-5-プロピルレゾルシン、2, 4, 5-トリメチルレゾルシン、2, 4, 5-トリエチルレゾルシン等がある。エストニア産オイルシェールの乾留によって得られる多価フェノール混合物は安価であり、かつ5-メチルレゾルシンのほか反応性の高い各種アルキルレゾルシンを多量に含むので、本発明において特に好ましい多価フェノール原料である。
- [0016] 本発明では上記フェノール系化合物とアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体(アルデヒド類)が縮合せしめられるが、上記アルデヒド供与体とは分解するとアルデヒドを生成供与する化合物またはそれらの混合物を意味する。このようなアルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロラール、フルフ

ラール、グリオキサール、n-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、o-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等が例示され、アルデヒド供与体としては例えばパラホルムアルデヒド、トリオキサン、ヘキサメチレンテトラミン、テトラオキシメチレン等が例示される。

- [0017] (フェノール系樹脂の製造) 上記フェノール系樹脂(初期縮合物)は常法により製造することができ、具体的には、(a) 一価フェノールおよび／または多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させる方法、(b) 一価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物および／または多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、一価フェノールおよび／または多価フェノールとを縮合させる方法、(c) 一価フェノールと多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、一価フェノールおよび／または多価フェノールとを縮合させる方法、(d) 一価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物とを縮合させる方法、(e) 一価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物および／または多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物と、一価フェノールと多価フェノールとアルデヒド類とを縮合させた初期縮合物とを縮合させる方法等により製造することができる。
- [0018] 本発明において、望ましいフェノール系樹脂は、フェノールーアルキルレゾルシン縮合物である。上記フェノールーアルキルレゾルシン縮合物は、その初期縮合物の水溶液の安定性が良く、かつフェノールのみからなる縮合物(初期縮合物)に比較して、常温で長期間保存することが出来るという利点がある。上記フェノールーアルキルレゾルシン縮合物の望ましい製造方法は、まずフェノールとアルデヒドとを反応させてフェノール系樹脂初期縮合物を製造し、次いで該フェノール系樹脂初期縮合物にアルキルレゾルシンを添加し、所望なればアルデヒドを添加して反応せしめる方法である。
- [0019] 上記した水溶性であるフェノール系樹脂初期縮合物の安定性を改良するために、該初期縮合物をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化することが望ましい。
- [0020] (スルホメチル化剤) 水溶性フェノール系樹脂初期縮合物の安定性を改良するため

に使用できるスルホメチル化剤としては、例えば、亜硫酸、重亜硫酸またはメタ重亜硫酸と、アルカリ金属またはトリメチルアミンやベンジルトリメチルアンモニウム等の第四級アミンもしくは第四級アンモニウムとを反応させて得られる水溶性亜硫酸塩や、これらの水溶性亜硫酸塩とアルデヒドとの反応によって得られるアルデヒド付加物が例示される。該アルデヒド付加物とは、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、クロラール、フルフラール、グリオキサール、*n*-ブチルアルデヒド、カプロアルデヒド、アリルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、アクロレイン、フェニルアセトアルデヒド、*o*-トルアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒドと、上記水溶性亜硫酸塩とが付加反応したものであり、例えばホルムアルデヒドと亜硫酸塩からなるアルデヒド付加物は、ヒドロキシメタンスルホン酸塩である。

- [0021] (スルフィメチル化剤) 水溶性フェノール系樹脂初期縮合物の安定性を改良するために使用できるスルフィアルキル化剤としては、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート(ロンガリット)、ベンズアルデヒドナトリウムスルホキシラート等の脂肪族、芳香族アルデヒドのアルカリ金属スルホキシラート類、ナトリウムハイドロサルファイト、マグネシウムハイドロサルファイト等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハイドロサルファイト(亜ジチオン酸塩)類、ヒドロキシメタンスルフィン酸塩等のヒドロキシアルカンスルフィン酸塩等が例示される。
- [0022] 上記フェノール系樹脂初期縮合物をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化する場合、該初期縮合物に任意の段階でスルホメチル化剤および／またはスルフィメチル化剤を添加して、フェノール系化合物および／または初期縮合物をスルホメチル化および／またはスルフィメチル化する。スルホメチル化剤および／またはスルフィメチル化剤の添加は、縮合反応前、反応中、反応後のいずれの段階で行ってもよい。
- [0023] (第三成分) 上記フェノール系樹脂の製造の際、必要に応じて、例えば塩酸、硫酸、オルトリン酸、ホウ酸、蔞酸、蟻酸、酢酸、酪酸、ベンゼンスルホン酸、フェノールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタリン- α -スルホン酸、ナフタリン- β -スルホン酸等の無機または有機酸、蔞酸ジメチルエステル等の有機酸のエステル類、マレイン酸無水物、フタル酸無水物等の酸無水物、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム

、硝酸アンモニウム、砒酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、燐酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム、イミドスルホン酸アンモニウム等のアンモニウム塩、モノクロル酢酸またはそのナトリウム塩、 α , α' -ジクロロヒドリン等の有機ハロゲン化物、トリエタノールアミン塩酸塩、塩酸アニリン等のアミン類の塩酸塩、サルチル酸尿素アダクト、ステアリン酸尿素

アダクト、ヘプタン酸尿素アダクト等の尿素アダクト、N-トリメチルタウリン、塩化亜鉛、塩化第2鉄等の酸性物質、アンモニア、アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、石灰等のアルカリ土類金属の酸化物、炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、燐酸ナトリウム等のアルカリ金属の弱酸塩類等のアルカリ性物質を触媒またはpH調整剤として混合してもよい。

[0024] 更に本発明では、所望なれば、尿素、チオ尿素、メラミン、チオメラミン、ジシアンジアミン、グアニジン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、2, 6ジアミノ-1, 3-ジアミンのアミノ系樹脂単量体および／または該アミノ系樹脂単量体からなる初期縮合物を添加してフェノール系化合物および／またはフェノール系樹脂初期縮合物と共縮合せしめてもよい。

[0025] なお本発明のフェノール系樹脂の初期縮合物に、更に、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体、あるいはアルキロール化トリアゾン誘導体等の硬化剤を添加混合しても良い。 上記アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体としては、フェノール樹脂の初期縮合物(初期共縮合物)の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体と同様なものが使用され、アルキロール化トリアゾン誘導体は尿素系化合物と、アミン類と、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体との反応によって得られる。アルキロール化トリアゾン誘導体の製造に使用される上記尿素系化合物として、尿素、チオ尿素、メチル尿素等のアルキル尿素、メチルチオ尿素等のアルキルチオ尿素、フェニル尿素、ナフチル尿素、ハロゲン化フェニル尿素、ニトロ化アルキル尿素等の単独または二種以上の混合物が例示される。特に望ましい尿素系化合物は尿素またはチオ尿素である。またアミン類としてメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン等の脂肪族アミン、ベンジ

ルアミン、フルフリルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン等のアミン類のほか更にアンモニアが例示され、これらは単独でまたは二種以上の混合物として使用される。上記アルキロール化トリアゾン誘導体の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体はフェノール樹脂の初期縮合物の製造に使用されるアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体と同様なものである。上記アルキロール化トリアゾン誘導体の合成には、通常、尿素系化合物1モルに対してアミン類および／またはアンモニアは0.1～1.2モル、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体は1.5～4.0モルの割合で反応させる。上記反応の際、これらの添加順序は任意であるが、好ましい反応方法としては、まずアルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体の所要量を反応器に投入し、通常60℃以下の温度に保ちながらアミン類および／またはアンモニアの所要量を徐々に添加し、更に所要量の尿素系化合物を添加し、80～90℃で2～3時間攪拌加熱して反応せしめる方法がある。アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体としては通常37%ホルマリンが用いられるが、反応生成物の濃度をあげるためにその一部をパラホルムアルデヒドに置き換えても良い。またヘキサメチレンテトラミンを用いると、より高い固形分の反応生成物が得られる。尿素系化合物と、アミン類および／またはアンモニアと、アルデヒドおよび／またはアルデヒド供与体との反応は通常水溶液で行われるが、水の一部または全部に代えてメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類の単独または二種以上の混合物が使用されても差し支えないし、またアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等の水可溶性有機溶剤の単独または二種以上の混合物が添加使用できる。上記硬化剤の添加量はアルデヒドおよびアルデヒド供与体の場合は本発明のフェノール樹脂の初期縮合物(初期共縮合物)100質量部に対して10～100質量部、アルキロール化トリアゾン誘導体の場合は上記フェノール樹脂の初期縮合物(初期共縮合物)100質量部に対して10～500質量部である。

[0026] 本発明のフェノール系樹脂初期縮合物は、通常、水溶液として調製されるが、所望により、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-アミルアルコー

ル、イソアミルアルコール、n-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、トリメチルノニルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、アビエチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルアセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、メチルオキシド、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、ショウノウ等のケトン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の上記グリコール類のエステル類やその誘導体、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、ジエチルセロルブ、ジエチルカルビトール、エチルラクテート、イソプロピルラクテート、ジグリコールジアセテート、ジメチルホルムアミド等の水溶性有機溶剤を使用してもよい。

- [0027] また本発明のフェノール系樹脂初期縮合物水溶液には、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、澱粉、澱粉誘導体、ニカワ、ゼラチン、血粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリアクリルアミド等の水溶性高分子や天然ガム類；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、アルミナ、シリカ、珪藻土、ドロマイト、石膏、タルク、クレイ、アスベスト、マイカ、ケイ酸カルシウム、ベントナイト、ホワイトカーボン、カーボンブラック、鉄粉、アルミニウム粉、ガラス粉、石粉、合成樹脂粉末、高炉スラグ、フライアッシュ、セメント、ジルコニア粉、木粉、小麦粉、クルミ粉、デン粉、ヤシガラ粉、米粉等の充填剤；界面活性剤；ステアリン酸、パルチミン酸等の高級脂肪酸、パルチミンアルコール、ステアリルアルコール等の高級ア

ルコール；ブチルステアレート、グリセリンモノステアレート等の脂肪酸のエステル類；脂肪酸アミド類；カルナバワックス等の天然ワックス類、合成ワックス類；顔料、染料、難燃剤、防炎剤、防虫剤、防腐剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、蛍光染料、界面活性剤、発泡剤、撥水剤、撥油剤等が添加されても良い。

[0028] 上記フェノール系樹脂初期縮合物水溶液は上記熱可塑性樹脂シート上に塗布され、加熱乾燥される。該水溶液の塗布方法は、ロールコーター法、ナイフコーター法、ディッピング法、スプレー法等の公知の塗布方法が適用される。塗布された該初期縮合物はC-状態になるまで加熱される。なお熱可塑性樹脂シートの両面にフェノール系樹脂被膜を形成する場合、一度に該シートの両面に該初期縮合物を塗布し、加熱乾燥して被膜を形成してもよく、また片面に該水溶液を塗布し乾燥して被膜を片面に形成後、他方の面に該水溶液を塗布し乾燥して被膜を形成してもよい。上記フェノール系樹脂初期縮合物水溶液の塗布量は片面当り、 $5\text{g}/\text{m}^2$ ～ $100\text{g}/\text{m}^2$ の範囲であることが望ましい。該塗布量が $5\text{g}/\text{m}^2$ よりも少ないと得られるシートに耐熱性を付与することが出来ない。一方、該塗布量が $100\text{g}/\text{m}^2$ を超えると耐熱性シートの成形性が悪くなる。

[0029] 上記のように、熱可塑性樹脂シートの表面にフェノール系樹脂被膜を形成することにより、本発明の耐熱性シートを得ることが出来る。本発明の耐熱性シートは、熱可塑性樹脂の熱変形温度よりも数十度高い温度条件であっても溶融しない。

[0030] 以下、本発明を実施例によって説明する。なお本発明は以下に示される実施例のみに限定されるものではない。

[0031] [実施例1] レゾール型スルホメチル化フェノール-アルキルレゾルシン-ホルムアルデヒド初期縮合物(50質量%固形分)40質量部に、ポリビニルアルコール(10質量%固形分)60質量部を添加混合したフェノール系樹脂溶液を、それぞれポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、変性ポリフェニレンエーテル(スチレン-ポリアミド変性ポリフェニレンエーテル、m-PPE)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリアミド(PA)、ポリアリレート(PAR)からなる熱可塑性樹脂シート(厚さ:0.05mm)の片面、および両面に該初期縮合物溶液を塗布(片面当り、固形分として $14\text{g}/\text{m}^2$)した。塗布された初期縮合物を 140°C で10分間乾燥し、初期縮合物をC-

状態にして、片面および両面にフェノール系樹脂被膜を形成した耐熱性シートを得た。得られたこれらの耐熱性シートを10×10cmの大きさに切り取り、恒温器中で30分間放置し、1%以上収縮、変形した温度を測定した。その測定結果は表1に示した。

[0032] 上記実施例1の比較例として、それぞれの熱可塑性樹脂からなるシートのみを用いて、上記実施例1と同様の測定を行った。結果は表1に示した。

[0033] [表1]

熱可塑性樹脂シート	実施例 1		比較例 1 (℃)
	片面塗布 (℃)	両面塗布 (℃)	
P E T	2 5 9	2 7 4	2 4 0
P C	1 5 9	1 6 7	1 4 5
変性P P E	2 3 2	2 4 3	2 2 5
P B T	2 2 4	2 3 5	2 1 0
P A	2 2 7	2 3 7	2 1 5
P A R	1 8 3	1 9 5	1 7 5

[0034] 上記実施例1で得られた耐熱性シートは、フェノール系樹脂被膜を片面および両面に形成した何れの場合も、比較例1の熱可塑性樹脂シートよりも耐熱性を有することがわかった。

[0035] [実施例2] スルフィメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(55質量%固形分)50質量部に、ポリビニルアルコール(8質量%固形分)30質量部、澱粉(40質量%固形分)15質量部、および硬化剤として粉末パラホルムアルデヒド5質量部を添加混合したフェノール系樹脂溶液を、それぞれポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン(ABS)、ポリアセタール(POM)からなる熱可塑性樹脂シート(厚さ:6mm)の片面、および両面に該初期縮合物溶液を塗布(片面当り、固形分として14g/m²)した。25℃〜35℃の条件で24時間放置し、該フェノール系樹脂をC-状態まで硬化して、片面および両面にフェノール系樹脂被膜を形成した耐熱性シートを得た。得られた耐

熱性シートを上記実施例1と同様の方法によって耐熱性の試験を行った。結果は表2に示した。

[0036] [比較例2] 上記実施例2の比較例として、それぞれの熱可塑性樹脂からなるシートのみを用いて、上記実施例2と同様の測定を行った。結果は表2に示した。

[0037] [表2]

熱可塑性樹脂シート	実施例 2		比較例 2 (℃)
	片面塗布 (℃)	両面塗布 (℃)	
P S	9 4	1 0 1	8 3
P P	1 2 5	1 3 6	1 1 7
P E	1 1 7	1 2 8	1 0 9
A B S	9 2	1 0 8	8 7
P O M	1 4 7	1 5 9	1 3 6

[0038] 上記実施例2で得られた耐熱性シートは、フェノール系樹脂被膜を片面および両面に形成した何れの場合も、比較例1の熱可塑性樹脂シートよりも耐熱性を有することがわかった。

[0039] [実施例3] レゾール型スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(50

質量%固形分)70質量部に、水を30質量部添加混合したフェノール系樹脂溶液を、ポリエステル繊維からなりスパンボンド法により作成された目付量:40g/m²の不織布の片面に、ポリエチレンをラミネートした基材(厚さ:0.4mm)に対し、該基材に初期縮合物を固形分として30質量%の含浸量になるように含浸せしめ、160℃で5分間熱処理し、該フェノール系樹脂をC-状態まで硬化させて、耐熱性シートを得た。得られた耐熱性シートで、自動車用マフラーの表面を覆った。なお該耐熱性シートのポリエステル繊維側がマフラーと接触するように覆った。このように本発明の耐熱性シートで覆われたマフラーは、運搬時に雨やホコリ等の汚れの付着を防止することができた。この耐熱性シートを被覆した状態のマフラーを装着した自動車のエンジンの調整を行った。調整の為にエンジンを約10分間始動させたが、耐熱性シートには何

ら異常は見られなかった。なおエンジン始動時のマフラーの表面温度は260℃であった。

[0040] [比較例3] 上記基材をそのまま使用したこと以外は実施例3と同様にして、該基材でマフラーを保護してエンジンを始動させた。エンジン始動後、1分後、基材は収縮、溶融してしまい、該基材の一部がマフラーから脱落したり、融着してしまった。

[0041] [実施例4] スルホメチル化フェノールーアルキルレゾルシンーホルムアルデヒド初期縮合物(50質量%固形分)65質量部に、ポリビニルアルコール(10質量%固形分)23質量部、澱粉(20質量%固形分)10質量部、メチルアルコール1質量部、フェノール系老化防止剤0.5質量部、非イオン系界面活性剤系消泡剤0.5質量部を添加混合したフェノール系樹脂溶液を、PETシートの両面に、該初期縮合物を固形分として $40\text{g}/\text{m}^2$ (片面当り)の割合で塗布した後、150℃で7分間熱処理し、該フェノール系樹脂をC-状態まで硬化させて、耐熱性シートを得た。該フェノール系樹脂被膜が形成された耐熱性シートを10×10cmの大きさに切り取り、切り取られた耐熱性シートを、恒温器中で230℃の温度条件で3日および7日間放置し、その後の状態を調べた。調べた結果は表3に示した。

[0042] [比較例4] PETシートをそのまま使用すること以外は、上記実施例4と同様にして放置後の状態の調査を行った。結果は表3に示した。

[0043] [表3]

試料	放置日数(230℃条件下)	
	3 日	7 日
実施例 4	反り、収縮等の異常無し	反り、収縮等の異常無し
比較例 4	僅かに収縮が見られた	表面にクラックが入り割れが発生した

[0044] 上記実施例4および比較例4の結果より、熱可塑性樹脂シートの熱変形温度付近の温度条件下で使用した場合であっても、本発明の耐熱性シートには異常は見られないことがわかった。

産業上の利用可能性

[0045] 本発明の耐熱性シートは、包装用シートや自動車用内装材、建材等として使用する

ことが出来る。

請求の範囲

- [1] 熱可塑性樹脂シートの両面または片面にフェノール系樹脂被膜を施したことを特徴とする耐熱性シート。
- [2] 該フェノール系樹脂被膜は、水溶性高分子を添加したフェノール系樹脂水溶液を塗布し、加熱して形成される請求項1に記載の耐熱性シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/000206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08J7/04, B32B27/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B32B1/00-35/00, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-168312 A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claim 1; Par. Nos. [0017], [0018], [0020], [0022] (Family: none)	1, 2
X	JP 6-240033 A (Teijin Ltd.), 30 August, 1994 (30.08.94), Claim 1; Par. No. [0017] (Family: none)	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 January, 2005 (31.01.05)

Date of mailing of the international search report
15 February, 2005 (15.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J 7/04、B32B 27/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B 1/00-35/00、C08J 7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2005年

日本国公開実用新案公報 1971-2005年

日本国登録実用新案公報 1994-2005年

日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 10-168312 A (日東化学工業株式会社) 1998. 06. 23、【請求項1】、段落【0017】、【0018】、【0020】、【0022】 (ファミリーなし)	1、2
X	J P 6-240033 A (帝人株式会社) 1994. 08. 30、【請求項1】、段落【0017】 (ファミリーなし)	1、2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31. 01. 2005

国際調査報告の発送日

15. 2. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川、聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456